

**Neue Kunststoffe aus
Äthylenimino-Polyestern**

Waldemar Schönthaler

Neue Kunststoffe
aus Äthylenimino-Polyestern

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Waldemar Schönthaler

aus

Augsburg

Februar 1958



A u s z u g

Neue Kunststoffe aus Äthylenimino-Polyestern

Ungesättigte, im besonderen Maleinsäure enthaltende Polyester addieren Äthylenimin an der aktivierten Doppelbindung. Der entstehende zähflüssige bis weichharzähnliche Äthylenimino-Polyester kann durch eine von Alkylierungsmitteln ausgelöste ionische Äthyleniminpolymerisation zu hochvernetzten Harzen gehärtet werden.

Diese Harze entsprechen den bisher üblichen Styrol-Polyesterharzen etwa in Festigkeit und Härte, weisen aber wesentlich höhere Dehnungs- und niedrigere Schrumpfungswerte auf. Die Lagerfähigkeit der unvernetzten Produkte erreicht mindestens viele Monate. Die Polymerisationszeit kann beliebig zwischen Sekunden und Tagen gewählt werden und die Polymerisation selbst wird durch Luftsauerstoff nicht inhibiert. Schließlich kann die Polymerisation auch bei oder unter Zimmertemperatur durchgeführt werden.

Um einen Überblick über die Variationsmöglichkeiten und ihren Einfluss auf die Eigenschaften der vernetzten Harze zu gewinnen, untersuchten wir den Einfluss der Polyesterzusammensetzung, von Giessharzzusätzen und der Polymerisationsbedingungen und kamen dabei zu folgenden Ergebnissen:

Die Variierung der Polyesterzusammensetzung kann sowohl am Diol als an der Dikarbonsäure erfolgen. Während aber das Diol vollständig durch ein anderes ersetzt werden kann, ist der Austausch der Säurekomponente nur teilweise möglich, da die Herstellung der Äthylenimino-Polyester stets die Anwesenheit von Maleinsäure (resp. ihrer Derivate) erfordert.

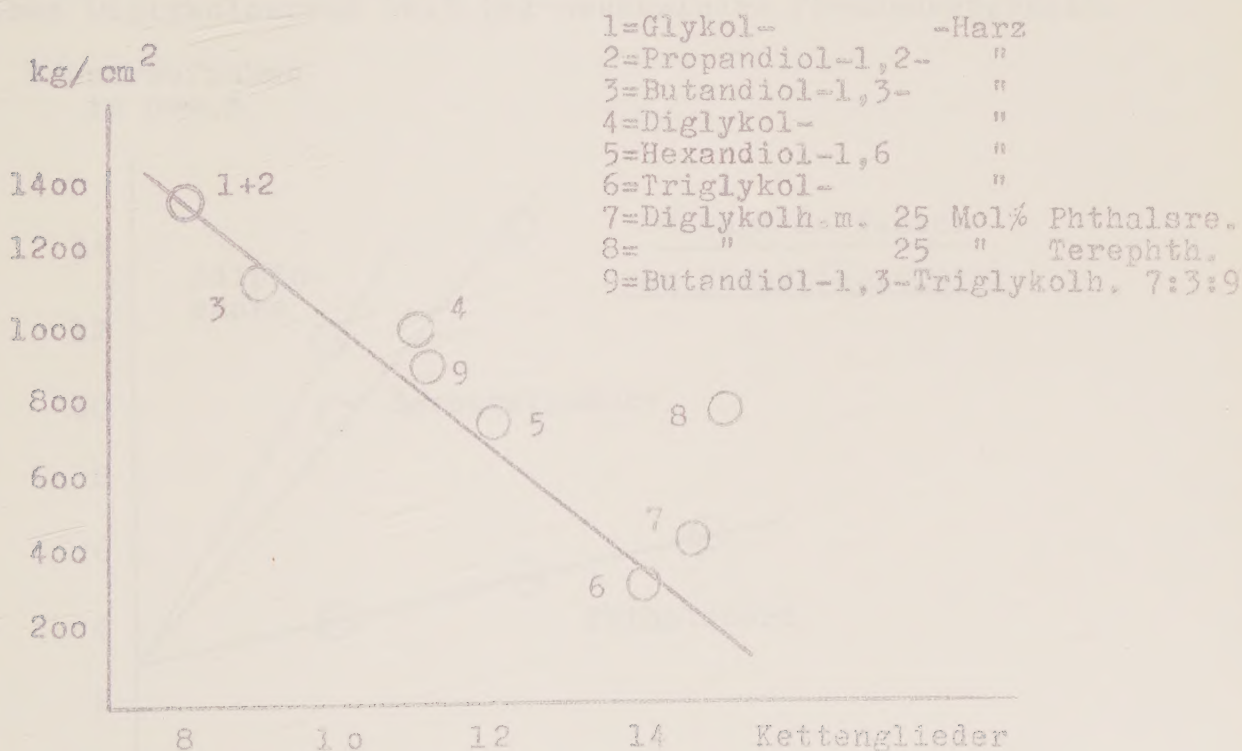
Durch die Variierung der Polyesterzusammensetzung ergibt sich sowohl eine Änderung des Abstandes der Vernetzungsstellen als auch der Nebenvalenzkräfte der Polyesterketten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Harzen mit kleinem Brückenabstand beobachteten Effekt damit, daß hier das höhere Molgewicht zu so spröden Produkten führt, daß beim Reissversuch bereits durch das Einklemmen der Proben Spannungen erzeugt werden, die zum vorzeitigen Reißen führen. Auch das Diglykolharz (4) nimmt allem Anschein nach eine Sonderstellung ein, wohl deshalb, weil sich hier im Gegensatz zum Triglykolharz die polare Äthergruppe bei nicht zu grossem Brückenabstand noch günstig auswirken kann.

Im Gegensatz zur Reissfestigkeit steht die Oberflächenhärte in praktisch linearer Beziehung zur Zahl der Kettenglieder zwischen den Vernetzungsstellen. Wie aus dem folgenden Schema ersichtlich ist, ist lediglich das Phthalsäureharz (7) ein wenig, das Terephthalsäureharz (8) wesentlich härter als der bei den rein aliphatischen Harzen gültigen Gesetzmässigkeit entspricht.

Abhängigkeit der Kugeldruckhärte
vom Abstand der Äthylenimino-Gruppen einer Polyesterkette
Komponentenverhältnis 10:9



Demnach ist die Reissfestigkeit der aus Äthylenimino-Polyestern durch Vernetzung mit Alkylierungsmitteln dargestellten Kunstharze

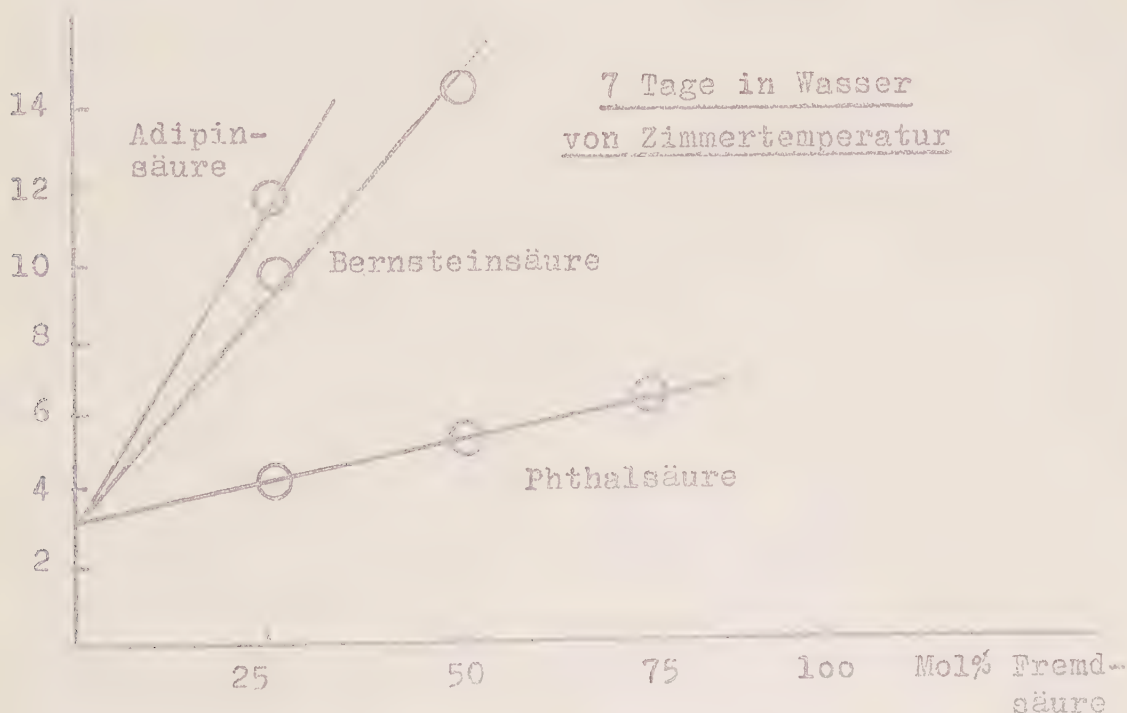
weitgehend abhängig vom Abstand der Äthylengruppen, derart, dass einer arithmetischen Abstandserhöhung eine geometrische Festigkeitsverminderung entspricht, während die Oberflächenhärte in ausgesprochen linearer Beziehung zum Stickstoffabstand steht. Eine Molekulargewichtserhöhung des Ausgangspolymers bringt wie die Verstärkung seiner Nebenvalenzen durch polare Gruppen einen (geringen) Festigkeitsgewinn.

Die Untersuchung der Wasser- und Chemikalienbeständigkeit ergab ebenfalls eine eindeutige Abhängigkeit vom Abstand der Vernetzungsstellen. Der Einbau polarer Gruppen (Füßgruppen) wirkt sich, ähnlich wie die Verwendung von 1,2-Diolen, verschlechternd auf die Wasserfestigkeit aus: Auch hier führt die Verwendung aromatischer Mischsturen zu günstigeren Ergebnissen als die der aliphatischen.

Graphische Darstellung
des Wasseraufnahmevermögens

eines Diglykolharzes 10:9 bei wechselndem Fremdsäuregehalt.

Wasseraufnahme
in Gew. %



Die hohe Viskosität gewisser Ausgangsester, die zu Schwierigkeiten Anlass gibt, läßt sich durch "einpolymerisierende Lösungsmittel" erniedrigen. Wir verwendeten hierzu Abspaltungsprodukte von Äthylenimin an Styrol, Acrylsäureester und Acrylnitril. Bei kleinen Zusätzen verbessern sich die mechanischen Werte. Die Chemikalienbeständigkeit wird meist nicht verbessert.

Als weitere Giessharzzusätze untersuchen wir die Einwirkung pulverförmiger Füllstoffe. Sie führen ebenfalls wie der Einbau von Polyestergeräten nicht zu einer Verbesserung der mechanischen Werte. Dagegen scheint der Einbau von Glasfasern aussichtsreich zu sein.

Als Starter der Äthyleniminpolymerisation untersuchten wir die Ester der Schwefelsäure, der Benzolsulfonsäure sowie der p-Toluolsulfonsäure. Die Starterart bestimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit, nicht aber den Vernetzungsgrad. Die Startermenge, die zur Erreichung maximaler Festigkeit führt, erhöht sich mit dem Abstand der Äthyleniminguuppen sowie mit dem Molekulargewicht.

Höhere Temperaturen führen zu kürzeren Härtezeiten, jedoch liegen die besten mechanischen Werte bei langsam gehärteten Produkten.

L e b e n s l a u f

Am 23.3.1925 wurde ich, Waldemar S c h ö n t h a l e r , als zweiter Sohn des selbständigen Kaufmannes Waldemar Schönthaler und seiner Ehefrau Helena (†), geb. Lippert, zu Augsburg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule und der Oberrealschule an meinem Geburtsort bestand ich im Frühjahr 1943 das Abitur. Anschliessend studierte ich an der Universität München ein Semester Chemie, musste aber dann das Studium durch den Militärdienst unterbrechen. Nach dem Kriege leistete ich ein Jahr hindurch Aufbaudienst am Chemischen Institut der Universität München und setzte dann 1948 mein Studium fort. Im Juli 1951 legte ich das Diplomchemiker-Vorexamen und im Januar 1955 das Hauptexamen ab. Nach Durchführung der Diplomarbeit begann ich im Oktober 1956 mit den praktischen Arbeiten zu vorliegender Dissertation.

Seit der Währungsreform verzögerte sich mein Studium, da ich gezwungen war, meinen Unterhalt selbst zu verdienen und auch noch meinen Vater zu unterstützen.

Seit 6. Dezember 1956 bin ich verheiratet mit Isabella S c h ö n t h a l e r , geb. Scheidter.

